

Integrally molded automotive waterproof connector comprising thermoplastic resin and oil-bleeding silicone rubber

Patent Number: ☐ US5989704

Publication date: 1999-11-23

Inventor(s): HASHIMOTO HIROSHI (JP); MURAMATSU SHIGERU (JP); NARUMI MANABU (JP); SHUDO SHIGEKI (JP); FUJIKI HIRONAO (JP); KANDA MASAHIRO (JP); OBAYASHI-NAOTO (JP)

Applicant(s):: YAZAKI CORP (JP); MITSUBISHI ENGINEERING PLASTIC (JP)

Requested Patent: ☒ JP9165517

特許 9-165517

Application Number: US19960766963 19961216

Priority Number(s): JP19950347895 19951215

IPC Classification: B32B5/16; B32B25/20; B32B27/36

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

An integrally molded automotive waterproof connector is disclosed which comprises a thermoplastic resin and integrated therewith an oil-bleeding silicone rubber, the thermoplastic resin containing a thermoplastic resin oligomer containing at least one aliphatic unsaturated group. In the connector, the adhesion between the thermoplastic resin and the silicone rubber is satisfactory regardless of the length of storage period as compared with connectors comprising a thermoplastic resin and a silicone rubber integrated therewith after priming. Further, the connector of the present invention is excellent in production efficiency and workability, is reduced in connector housing fitting force, and can retain satisfactory waterproofness.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

100
100

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-165517

(43) 公開日 平成9年(1997)6月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/07	LRQ		C 0 8 L 83/07	LRQ
C 0 8 K 3/36			C 0 8 K 3/36	
5/54			5/54	
C 0 8 L 83/05	LRP		C 0 8 L 83/05	LRP
F 1 6 L 21/02			F 1 6 L 21/02	K
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 17 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-347895

(22) 出願日 平成7年(1995)12月15日

(71) 出願人 000006895

矢崎総業株式会社

東京都港区三田1丁目4番28号

(71) 出願人 594137579

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社

東京都中央区京橋一丁目1番1号

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

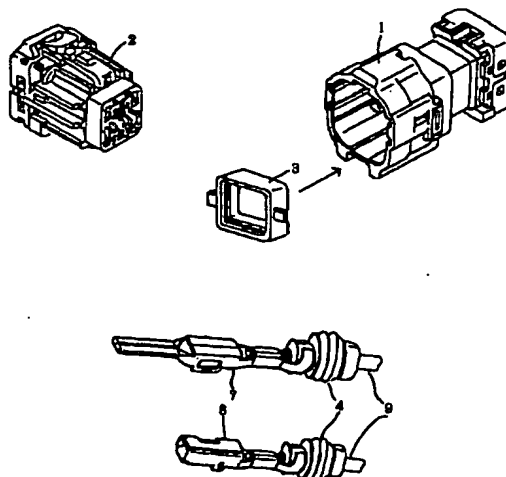
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコーンゴムとの一体成形自動車用防水コネクタ

(57) 【要約】

【解決手段】 脂肪族不飽和基を含有する熱可塑性樹脂オリゴマーを配合した熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコーンゴムとが一体化されてなる一体成形自動車用防水コネクタ。

【効果】 本発明によれば、脂肪族不飽和基を含有する熱可塑性樹脂オリゴマーが配合された熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコーンゴムとが接着し、一体化した一体成形自動車用防水コネクタを提供できる。その接着性はプライマー処理を施したものに比べ、保存期間に関係なく良好であり、かつ本発明品は生産性及び作業性に優れ、またコネクタハウジング同士の嵌合力が低く、良好な防水性を維持することができるものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族不飽和基を含有する熱可塑性樹脂オリゴマーを配合した熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコンゴムとが一体化されてなる一体成形自動車用防水コネクタ。

* 【請求項2】 脂肪族不飽和基を含有する熱可塑性樹脂オリゴマーを熱可塑性樹脂100重量部に対し0.1～15重量部配合した請求項1記載の一体成形自動車用防水コネクタ。

* 【請求項3】 オイルブリード性シリコンゴムが、

(a) アルケニル基含有オルガノポリシロキサン 100重量部

(b) 珪素原子に直結した水素原子を1分子中に少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：(b)及び(d)成分に由来する珪素原子に直結した水素原子のモル量が(a)成分のアルケニル基1モルに対して0.4～5当量となる量

(c) 触媒量の白金又は白金系化合物

(d) 接着性付与成分 0.1～50重量部

(e) 下記一般式(1)で表されるフェニルシリコンオイル

0.1～30重量部

【化1】



(式中、R¹は非置換又は置換の一価炭化水素基、加水分解性基又は水酸基であり、R²は非置換又は置換の一価炭化水素基を表し、R¹、R²の合計の5～80モル%はフェニル基である。nは2以上の正数である。)

(f) 比表面積が50m²/g以上である微粉状シリカ 0～50重量部

を含有するシリコンゴム組成物を硬化することによって得られたものである請求項1又は2記載の一体成形自動車用防水コネクタ。

【請求項4】 熱可塑性樹脂オリゴマーが数平均分子量250～5000の熱可塑性ポリカーボネートオリゴマー又は熱可塑性ポリエステルオリゴマーであり、かつ脂肪族不飽和基を含有するモノマー単位を0.1～70モル%含有するものである請求項1、2又は3記載の一体成形自動車用防水コネクタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、射出成形機を用いて簡単かつ短時間で成形できるため、生産性及び作業性に非常に優れ、その上、コネクタハウジング同士の嵌合力が低く、良好な防水性を維持することができる熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコンゴムとの一体成形自動車用防水コネクタに関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】自動車の電気回路の接続に使用されるコネクタは、耐油性のほか、高度の防水シール性能が要求されることから、これらに用いられるパッキン、ゴム栓等のシール用ゴム部品にはオイルブリード性ゴム材料が使用されることが多く、最近では耐熱性、耐寒性、耐油性に優れたシリコンゴムにシリコン油を配合したオイルブリード性シリコンゴム(特開昭62-252457号公報)が成形用材料として用いられている。

【0003】ところで、付加硬化型シリコンゴムと有機樹脂を接着させる方法は従来数多く提案されている。例えば、成形樹脂表面にプライマーを塗布し、その上から未硬化のシリコンゴムを塗布硬化させ接着する方法、自己接着性シリコンゴム材料を成形樹脂の上から硬化させる方法があり、この自己接着性シリコンゴム組成物については特にその接着成分を骨子とする技術が数多く提案されている。また、有機樹脂に珪素原子に直結した水素原子を30モル%以上含有するオルガノポリシロキサンを添加し、付加硬化型シリコンゴムと接着させる方法(特公平2-34311号公報)、有機樹脂へのシリコンゴムの物理的な嵌合方法により一体化させる方法(特公昭63-45292号公報)、脂肪族不飽和基と珪素原子結合加水分解性基を有する化合物をグラフトしたオレフィン樹脂にシリコンゴムを接着一体化させる方法(特開昭63-183843号公報)、本発明者らが先に出願したように不飽和基及び珪素原子に直結した水素原子を含有する化合物を添加した熱可塑性樹脂とシリコンゴムとを接着一体化する方法等が提案されている。

【0004】しかしながら、プライマーを用いて接着させる方法は、いったん成形した樹脂成形物を金型等から取り出しプライマーを塗布するという手間がかかる。また、シリコンゴム自己接着剤を成形樹脂に塗布して硬化させる方法は、金型などを用いて樹脂及びシリコンゴムを成形する場合にはシリコンゴム自身が金型に接着するという大きい難点がある。しかも、樹脂成形物に

対して塗布硬化させる場合には使用上問題がないが、付加硬化型シリコン自己接着剤は多くの汎用樹脂の中のいくつか、例えばABS、PPO、PPS、ポリカーボネート、アクリル、PE、PP、テフロン等への樹脂には一体成形物として使用する条件下では十分な接着力を有するものとはなっていない。更に、上記提案の中でハイドロジェンポリシロキサンをオレフィン樹脂に添加する方法は、シロキサンを添加するため樹脂自体の特性に変化を生じ、本来の特性を得ることが困難となる場合があった。また、物理的な嵌合により一体化させる方法は、物理的な力により嵌合が外れるというおそれがあった。脂肪族不飽和基と珪素原子結合加水分解性基を有する化合物をグラフトしたオレフィン樹脂を用いる方法は、付加硬化型シリコンゴムの一体化にはプライマーが必要であるという難点を有している。

【0005】一方、かかる問題を解消するために、成形後にオイルが表面にブリードするオイルブリード性シリコンゴムと熱可塑性樹脂とが強固に接着した一体性防水コネクタの供給が望まれていた。

【0006】この点で本発明者らは既に特開平6-171021、171023号公報において、脂肪族不飽和基を含有する熱可塑性樹脂と特定の接着成分を含有するシリコンゴムとを用いて強固な一体成形体を得ることができることを提案しているが、オイルブリード性シリコンゴムとの接着性については、当時は技術的に困難であったため、これに関しては提案していない。

【0007】本発明は、かかる従来技術の熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコンゴムを用いた自動車用防水コネクタにおける問題点を解決して、生産性及び作業性に非常に優れ、その上良好な防水性を維持することができる、脂肪族不飽和基を含有する熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコンゴムとが強固に接着した一体成形自動車用防水コネクタを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、熱可塑性樹脂、特に熱可塑性樹脂に脂肪族不飽和基を含有する熱可塑性樹脂オリゴマーを配合してなる熱可塑性樹脂組成物を使用し、これにオイルブリード性シリコンゴムを接着一体化させた場合、両者が強固に接着し、十分に実用に耐える接着力を有する熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコンゴムとの一体成形自動車用防水コネクタが得られると共に、このシリコンゴムに配合される接着剤（接着性付与成分）を選定することにより、射出成形方法を用いて上記熱可塑性樹脂に対し短時間の硬化条件で十分良く接着し、しかもシリコンゴム自身は成形金型から十分な実用性をもって剥離するという熱可塑性樹脂／シリコンゴムの一体成形自動車用防水コネクタを得ることができることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0009】従って、本発明は、熱可塑性樹脂、特に脂肪族不飽和基を含有する熱可塑性樹脂オリゴマーが配合された熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコンゴムとの一体成形自動車用防水コネクタを提供する。

【0010】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明で使用される熱可塑性樹脂としては、通常のオレフィン重合系熱可塑性樹脂或いは縮合重合系熱可塑性樹脂が挙げられ、具体的にはABS（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体）樹脂、スチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリスルホン樹脂、ナイロン樹脂、液晶樹脂等、或いはこれらの混合物であってもよい。より具体的には、後述する不飽和基含有熱可塑性樹脂オリゴマーのオリゴマー製法と同様に重合した末端基がターシャールブチルフェノールのポリカーボネート樹脂、重縮合により合成したポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂やチーグラ-ナッタ触媒を用いる配位重合法により合成したポリプロピレン樹脂や市販のABS樹脂、スチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、アクリル樹脂、ナイロン樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリスルホン樹脂、液晶樹脂などを用いることができる。

【0011】一方、上記熱可塑性樹脂に配合される脂肪族不飽和基を含有する熱可塑性樹脂オリゴマーとしては、上記熱可塑性樹脂の構成単位を有し、かつ側鎖或いは末端に脂肪族不飽和基を含有する化合物であればよいが、珪素原子に直結した水素原子と白金系触媒の存在下でヒドロシリル化反応を起こし得る反応基が有用であり、好ましくはビニル基、アリル基又はイソプロペニル基等の炭素数2～10、特に2～4のアルケニル基を有することが望ましい。この観点から熱可塑性樹脂の炭素-炭素結合鎖（主鎖）内部に脂肪族不飽和結合を有する化合物は除かれることが好ましい。

【0012】このオリゴマーの分子量は熱可塑性樹脂の硬化後の特性を保持するためには高分子量のものが望ましいが、この場合1分子中に多量の脂肪族不飽和基を含有させると、硬化した熱可塑性樹脂の表面でシリコンゴムが硬化不良を起こすことから添加量が制限される場合があり、脂肪族不飽和基を有する熱可塑性樹脂オリゴマーの分子量が小さいと硬化した後の熱可塑性樹脂の特性が劣る場合がある。従って、熱可塑性樹脂の特性を落とさずしかも硬化不良をも生じさせないためには、熱可塑性樹脂オリゴマーの数平均分子量は約250～5000、特に1000～3000程度の間が好ましく、該脂肪族不飽和基の含有量は、末端基を含めてオリゴマーを構成する繰り返し単位の全体に対して0.1～70モル%、特に5～50モル%程度とすることが好ましい。

【0013】更に詳述すると、本発明に用いられる脂肪族不飽和基含有熱可塑性樹脂オリゴマーは、主鎖及び末端基を含め脂肪族不飽和二重結合或いは三重結合が平均1分子当たり少なくとも1個以上含むものとされるが、三重結合は樹脂の耐候性、耐熱性に劣る場合が多く、二重結合の方が好適である。樹脂中に含まれる不飽和二重結合はオレフィンアルケニル基であればいずれも使用可能であるが、好ましくはビニル基、アリル基又はイソプロペニル基等が望ましく、内部オレフィンでない方が好ましい。

【0014】本発明に用いられる分子内が脂肪族不飽和基で変性されたオリゴマーは、以上の点を満たす熱可塑性樹脂オリゴマーであれば特に限定されないが、樹脂との相溶性、物性保持の点から熱可塑性ポリカーボネートオリゴマー、熱可塑性ポリエステルオリゴマーが好ましい。

【0015】熱可塑性ポリカーボネートオリゴマーの場合、脂肪族不飽和結合を有する二価フェノール類を原料*

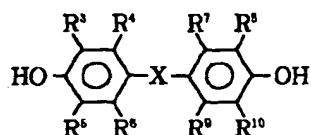
*とするか、分子基調節剤もしくは末端停止剤として脂肪族不飽和結合を有する一官能性化合物を用いるか、或いはその両方を併用して用いる他は従来の芳香族熱可塑性樹脂と同様の製法、界面重合法、ビリジン法、クロロホルム法等の溶液法で製造されるものを用いることができる。

【0016】熱可塑性ポリエステルオリゴマーの場合、多価カルボン酸と多価アルコールとの脱水縮合による方法、多価カルボン酸エステルと多価アルコールのエステル交換、多価カルボン酸ハロゲン化物と多価アルコールとの塩基存在下での脱塩酸縮合にて製造されるものを用いることができる。

【0017】本発明に用いられる熱可塑性ポリカーボネートオリゴマーにおいて、使用する二価フェノール系化合物として好ましいものは、下記一般式(A)で表される構成で示されるものである。

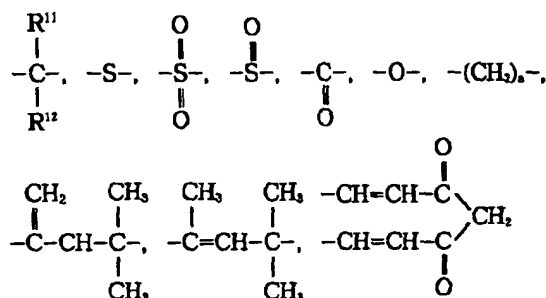
【0018】

【化2】



... (A)

(式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^{10}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~12、特に1~8の置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基を表し、 x は



であり、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~8、特に1~6の置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキン基を表すか、 R^{11} 及び R^{12} が一緒に結合して、炭素環又は複素環を形成する基を表し、 a は1以上の正数を表す。)

【0019】上記二価フェノール系化合物として具体的には、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)プロパン、2, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチル-1-ペンテン、2, 4-ビス(4-

ヒドロキシフェニル)-4-メチル-2-ペンテン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スル

ホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA; BPA)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 7-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-1, 6-ヘプタジエン-3, 5-ジオン(クルクミン)などが例示される。また、これらの二価フェノール系化合物を2種類以上組み合わせて用いることも可能である。

【0020】不飽和末端基を導入するために使用される脂肪族不飽和二重結合を有する一官能性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、2-ペンテン酸、3-ペンテン酸、5-ヘキセン酸、9-デセン酸、9-ウンデセン酸などの不飽和カルボン酸; アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド、ソルビン酸クロライド、アリルクロロホーメート、イソプロペニルフェニルクロロホーメートなどの酸クロライド又はクロロホーメート; イソプロペニルフェノール、ヒドロキシスチレン、O-アリルフェノール、オイゲノール、ヒドロキシフェニルマレイミド、ヒドロキシ安息香酸アリルエステルなどの脂肪族不飽和基を有するフェノール類; クロロ酸ジメトキシビニルシラン、3-カルボキシルプロピルジエトキシビニルシランなどのビニルシラン類が挙げられる。これらの化合物は2種類以上の併用が可能である。また、脂肪族不飽和二重結合がポリカーボネートオリゴマー平均1分子当たり少なくとも1個以上含む条件を満たしていれば、フェノールやパラターシャルブチルフェノールなどの従来の末端停止剤に変更可能であり、また脂肪族不飽和二重結合を有する1官能性化合物と併用してもよい。これらの末端停止剤は、上記二価フェノール系化合物1モルに対して通常0.1~70モル%、好ましくは5~50モル%の範囲で使用される。

【0021】更に分岐化剤を上記の二価フェノール系化合物に対して0.01~3モル%、特に0.1~1モル%の範囲で併用して分岐化ポリカーボネートとすることができる。分岐化剤としては、フロログルシン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-3, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-ト

リ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2, 1, 3, 5-トリ(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾール、1, 1, 1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、 α , α' , α'' -トリ(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンなどで例示されるポリヒドロキシ化合物、及び3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシインドール(=イサチンビスフェノール)などが例示される。

【0022】一方、熱可塑性ポリエステルオリゴマーは、不飽和一価アルコールもしくはハロゲン化アリルと多価カルボン酸もしくはその誘導体のエステル交換反応及び縮合反応により合成されるアリルエステル化合物や多価カルボン酸もしくはその誘導体と多価アルコールとの重縮合反応により合成される不飽和エステル化合物が挙げられる。この場合、アリルエステル化合物の不飽和一価アルコールとしてはアリルアルコールやメタリルアルコール、ハロゲン化アリルとしてはアリルクロライドが例示される。アリルエステル化合物の多価カルボン酸もしくはその誘導体としてはフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸が例示される。

【0023】熱可塑性ポリエステルオリゴマーの多価カルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラクロロフタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、シクロペンタジカルボン酸などの飽和多価カルボン酸やアリロキシイソフタル酸、アリロキシテレフタル酸、アリルマロン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸などの不飽和多価カルボン酸が例示される。

【0024】熱可塑性ポリエステルオリゴマーの多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのグリコール類やグリセリンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテルなどのアルケニル基を含有するものが例示される。

【0025】熱可塑性ポリエステルオリゴマーは、飽和多価カルボン酸、不飽和多価カルボン酸、グリコール類、アルケニル基を含有する多価アルコール成分の組み合わせによって多様に合成されるが、本発明においては、硬化物性面から飽和多価カルボン酸、不飽和多価カルボン酸、グリコール類を原料として用いることが望ましい。

【0026】本発明において、上記熱可塑性樹脂100重量部に対して脂肪族不飽和基含有熱可塑性樹脂オリゴ

マーを0.1~15重量部含有することが好ましい。15重量部より多い場合、付加型シリコンゴム組成物の硬化不良の原因となる。なお、熱可塑性樹脂と脂肪族不飽和基含有熱可塑性樹脂オリゴマーの混合方法は従来公知のニーダー方式、連続押出混練方式などの加熱混合にてペレット化する方法が好適に採用される。

【0027】また、前記熱可塑性樹脂に、ガラス繊維、炭素繊維等の強化充填剤、ヒンダードフェノール類等の各種安定剤、及びワックス等の離型剤などを目的に応じて配合することができる。

*10 コーンゴム組成物としては、

- (a) アルケニル基含有オルガノポリシロキサン 100重量部
- (b) 珪素原子に直結した水素原子を1分子中に少なくとも2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：(b)及び(d)成分に由来する珪素原子に直結した水素原子のモル量が(a)成分のアルケニル基に対して0.4~5当量となる量
- (c) 触媒量の白金又は白金系化合物
- (d) 接着性付与成分 0.1~50重量部
- (e) 下記一般式(1)で表されるフェニルシリコンオイル 0.1~30重量部
- (f) 比表面積が50m²/g以上である微粉状シリカ 0~50重量部

を含有してなるものが好適に用いられる。

※【化3】

【0030】

※



(式中、R¹は非置換又は置換の一価炭化水素基、加水分解性基又は水酸基であり、R²は非置換又は置換の一価炭化水素基を表し、R¹、R²の合計の5~80モル%はフェニル基である。nは2以上の正数である。)

【0031】以下に上記シリコンゴム組成物の各成分について説明すると、上記(a)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンは、通常の付加硬化型シリコンゴムの主原料として使用されている公知のオルガノポリシロキサンであり、常温(例えば25℃)で100~300000cp、特に1000~100000cpの粘度を有するものであり、一般式R_aSiO_{(4-a)/2}で表されるものを使用することができる。

【0032】ここで、Rは炭素数1~10、特に1~8の置換又は非置換の一価炭化水素基で、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基等のアリール基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等のハロゲン置換、シアノ置換炭化水素基が挙げられ、各置換基は同一でも異なってもよいが、分子中にアルケニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基を含んでいることが必要である。aは1.9~2.4、好ましくは1.95~2.05の範囲であり、このオルガノポリシロキサンは直鎖状であっても、RSiO_{3/2}単位或いはSiO_{4/2}単位を含

*【0028】次に、この熱可塑性樹脂と一体化させるべきオイルブリード性シリコンゴムについて説明すると、本用途に適したシリコンゴム組成物としては加熱硬化型のものが好ましい。このような材料には有機過酸化化物で硬化するシリコンゴム組成物或いは付加反応によって硬化するシリコンゴム組成物が挙げられるが、短時間での成形が可能であることから付加硬化型のシリコンゴム組成物を用いることが望ましい。

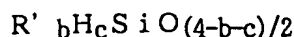
【0029】このオイルブリード性付加反応硬化型シリ

コンゴム組成物であってもよいが、通常は主鎖部分が基本的にジオルガノシロキサン単位(R₂SiO_{2/2})の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシリル基(R₃SiO_{1/2})で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシロキサンであることが一般的である。珪素原子の置換基は基本的には上記のいずれであってもよいが、脂肪族不飽和基としては、好ましくはビニル基、その他の置換基としてはメチル基、フェニル基の導入が望ましい。また、分子中の珪素原子に結合した置換基Rのうち少なくとも2個、好ましくはRのうち0.01~10モル%、特に0.1~2モル%はアルケニル基であり、このアルケニル基は分子鎖末端の珪素原子或いは分子鎖途中の珪素原子に結合したものであっても又は両方に結合したものであってもよいが、硬化性或いは硬化したシリコンゴムの機械的強度などの点から少なくとも分子鎖両末端の珪素原子に結合したアルケニル基を含有するものであることが好ましい。このようなオルガノポリシロキサンは公知の方法により製造することができ、オルガノシクロポリシロキサンとヘキサオルガノジシロキサンとをアルカリ又は酸触媒の存在下に平衡化反応を行うことによって得ることができる。

【0033】本発明に使用される(b)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、(a)成分と反応し、架橋剤として作用するものであり、その分子構造に

特に制限はなく、従来製造されている例えば線状、環状、分岐状、或いは三次元網状構造等各種のものが使用可能であるが、1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上の珪素原子に直結した水素原子を含むものとする必要がある。

【0034】具体的には、下記平均組成式



(但し、式中R'は炭素数1~10、好ましくは脂肪族不飽和結合を除く炭素数1~8の置換又は非置換の一価炭化水素基であり、上記したものと同様のものを例示することができる。また、bは0.7~2.1、好ましくは1~2、cは0.002~1、好ましくは0.01~0.5で、かつb+cは0.8~3、好ましくは1.5~2.6を満足する正数である。)で示される珪素原子に結合した水素原子を少なくとも2個、好ましくは3個以上有する常温で液体のオルガノハイドロジェンポリシロキサンが好ましい。

【0035】このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンポリシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンポリシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンポリシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンポリシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位と $(C_6H_5)_SiO_{3/2}$ 単位とからなる共重合体などを挙げることができる。

【0036】上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、常温で液体であることが好ましく、その粘度は25℃において0.1~500cps、特に0.5~300cpsであることが望ましく、また分子中の珪素原子の数が通常3~300個、好ましくは4~100個程度のものであればよい。

【0037】この(b)成分の添加量は、(d)成分に由来する珪素原子に直結した水素原子の合計が(a)成分に含まれるアルケニル基1個に対して0.4~5当量となる量であり、好ましくは0.8~2当量の範囲とされる。0.4当量より少ない場合は架橋密度が低くなりすぎてコネクタ防水用シール部位の耐熱性に悪影響を与え、5当量より多い場合には脱水素反応による発泡の問題が生じたり、耐熱性に悪影響を与えるおそれが生じる。

【0038】このような(b)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、公知の方法により製造するこ

とができ、例えばオクタメチルシクロテトラシロキサン及び/又はテトラメチルシクロテトラシロキサンと末端基となり得るヘキサメチルジシロキサン或いは1,3-ジヒドロ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどのトリオルガノシロキシ単位或いはジオルガノハイドロジェンシロキシ単位を含む化合物とを硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に-10℃~+40℃程度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。

【0039】本発明に使用される(c)成分の白金又は白金系化合物は、前記した(a)成分と(b)成分との付加硬化反応(ハイドロサイレーション)を促進させるための触媒として使用されるものである。白金又は白金系化合物としては、公知のものが使用でき、具体的には白金ブラック、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサン、アセチレンアルコール類等との錯体などが例示される。更にロジウム錯体などの使用も可能である。

【0040】なお、白金又は白金系化合物の添加量は、触媒量で、希望する硬化速度に応じて適宜増減することができるが、通常は(a)成分に対して白金量或いはロジウム量で0.1~1000ppm、特に1~200ppmの範囲とすることが好ましい。

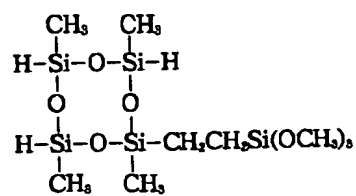
【0041】本発明に使用される(d)成分は、従来付加硬化型シリコン接着剤に使用されている接着成分が有効に用いられる。例えば、1分子中に少なくとも1個、通常1~10個、特に2~6個程度のSiH基を有しかつグリシドキシ基等のエポキシ基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基などのアルコキシシリル基、無水カルボキシ基を1種又は2種以上含有する、珪素原子数2~20、特に4~10程度の直鎖状又は環状のオルガノシロキサンオリゴマーなどの有機珪素化合物を使用することができる。具体的には、下記のような化合物を例示することができる。

【0042】

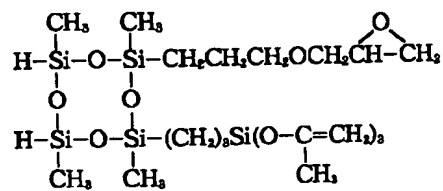
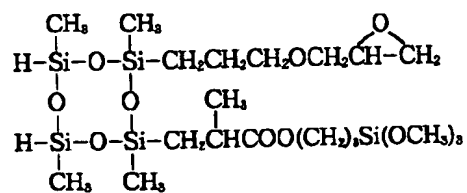
【化4】

【0043】

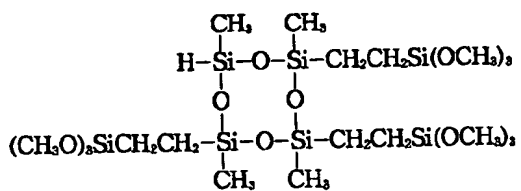
【化5】



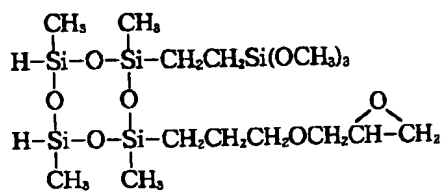
10

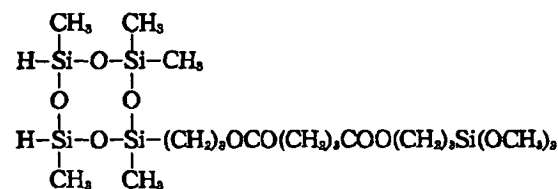
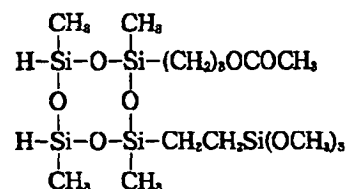
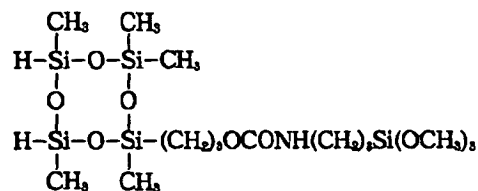


20



30



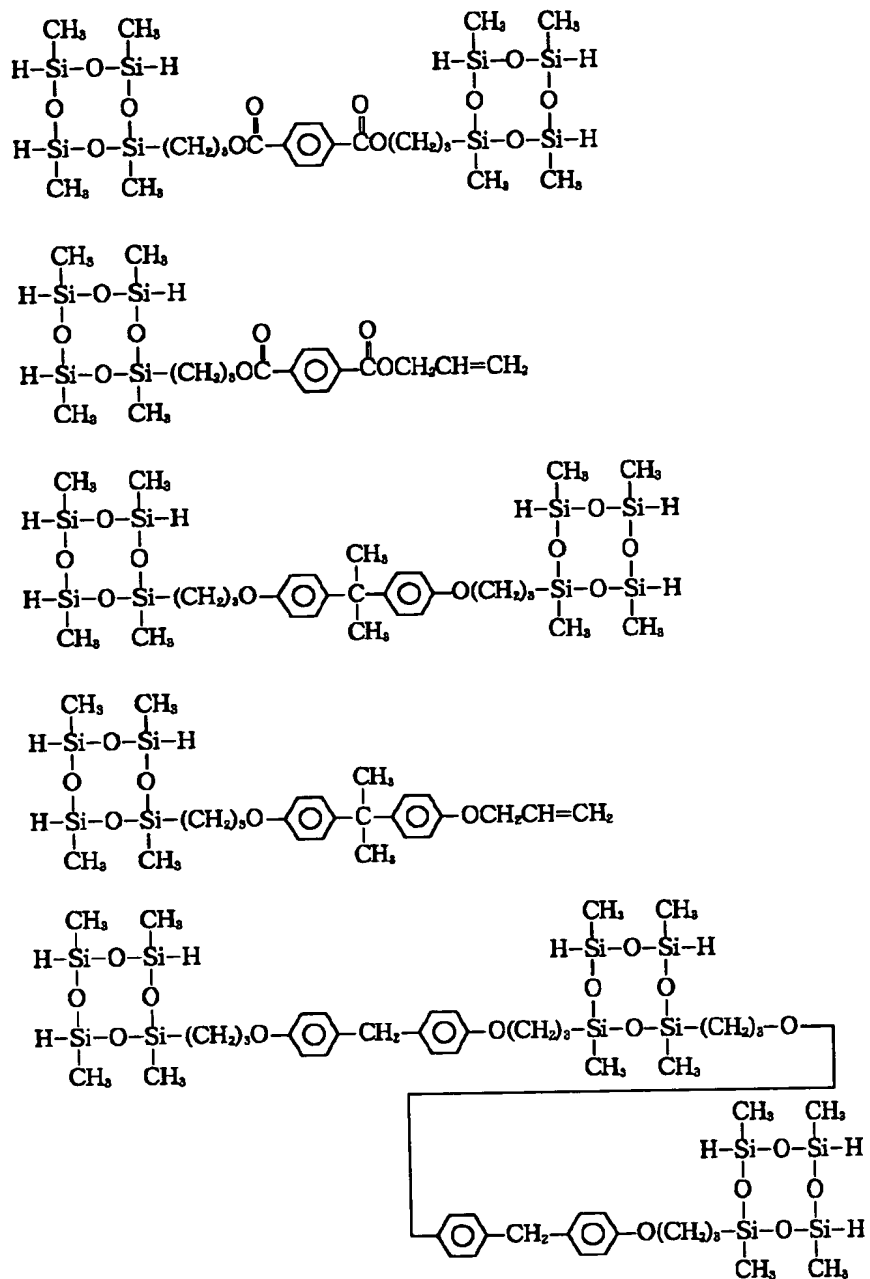


【0044】本発明に使用される(d)成分としては上記化合物が有効であるが、このような化合物を(d)成分として用いた場合には十分な接着力が得られるものの、金型等の金属成形治具を用いた場合には、この成形治具に接着してしまうという難点を有している。もっとも成形治具にテフロン樹脂コート等を施すなど、接着性に乏しい素材を表面に使用するという方法も問題解決の一つの手段であるが、使用寿命の点から信頼性に劣る場合がある。このような場合には、エポキシ基、アルコキシ基、無水カルボキシ基を含有しない珪素化合物が有用である。具体的には、熱可塑性樹脂又は該樹脂を含む組成物と良好に接着しながら金属に対して接着し難い化合

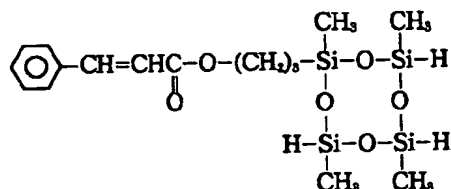
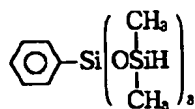
物として、1分子中に少なくとも1個、通常1~20個、特に3~10個程度のSiH基を有しかつフェニル骨格又はフェニレン骨格等を有する珪素原子数2~20、特に4~12程度の直鎖状、分岐状、環状のオルガノシロキサンオリゴマーなどの有機珪素化合物を使用することができる。このようなものとして下記のような化合物を例示することができる。これらのうち特にフェニル骨格或いはフェニレン骨格を2個以上含む化合物が好適である。

【0045】

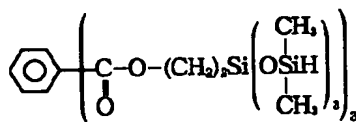
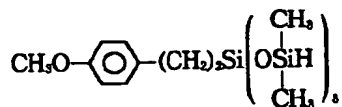
【化6】



【化7】

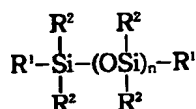


10



20

*



... (1)

【0049】ここで、 R^1 は非置換又は置換の一価炭化水素基、加水分解性基又は水酸基であり、 R^2 は非置換又は置換の一価炭化水素基を表し、 R^1 、 R^2 の合計の5～80モル%、特に10～50モル%はフェニル基である。また、 n は2以上の整数であるが、特に2～100の整数であることが好ましい。

30

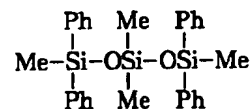
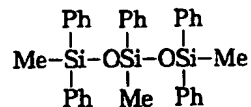
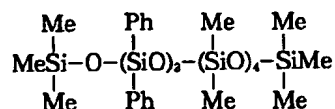
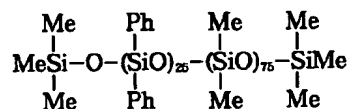
【0050】この場合、 R^1 、 R^2 の非置換又は置換の一価炭化水素基は炭素数1～12、特に1～8のものが好ましく、上記Rで説明したものと同様のものが例示される。

【0051】このようなフェニルシリコンオイルの例としては、下記式で示されるものが挙げられる（Meはメチル基、Phはフェニル基を示す、以下同様）。

【0052】

【化9】

40



【0053】これらのフェニルシリコンオイルは2種類以上の構造の化合物を同時に使用しても差し支えない。

【0054】（e）成分の配合量は（a）成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.1～30重

50

量部が好ましい。配合量が0.1重量部未満の場合、ブリードの効果が重量部に現れず、30重量部を超えると物性低下、成形時のウェルドラインの発生を引き起こす可能性がある。

【0055】本発明に使用される(f)成分の比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上である微粉状シリカは、本発明組成物が硬化してエラストマー状になった際の強度を付与する材料である。シリコンゴムに対し補強性を有することが必要であり、このためBET法による比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上である必要があるが、通常は $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、特に $100\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 程度のものが使用される。このような微粉状シリカの例を挙げると、親水性シリカとしては、Aerosil 130, 200, 300 (日本アエロジル社製、Degussa社製)、Cabosil MS-5, MS-7 (Cabot社製)、Rheorosil QS-102, 103 (徳山曹達社製)、Nipsil LP (日本シリカ社製)等が挙げられる。また、疎水性シリカとしては、Aerosil R-812, R-812S, R-972, R-974 (Degussa社製)、Rheorosil MT-10 (徳山曹達社製)、Nipsil S Sシリーズ (日本シリカ社製)等が挙げられる。

【0056】更にこれらの材料を実用に供するため、硬化時間の調整を行う必要がある場合には、制御剤としてビニルシクロテトラシロキサンのようなビニル基含有オルガノポリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、アルキルマレエート、アセチレンアルコール類及びそのシラン、シロキサン変性物、ハイドロパーオキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール及びこれらの混合物からなる群から選ばれる化合物などを

使用しても差し支えない。

【0057】また、石英粉末、珪藻土、炭酸カルシウム等の非補強性の充填剤、コバルトブルー等の無機顔料、有機染料などの着色剤、酸化セリウム、炭酸亜鉛、炭酸マンガン、ベンガラ、酸化チタン、カーボンブラック等の耐熱性、難燃性向上剤等の添加も可能である。

【0058】本発明の一体成形自動車用防水コネクタを成形する方法としては、予め成形された熱可塑性樹脂の上に未硬化の付加型シリコンゴム組成物を所望の形状にして乗せ、熱可塑性樹脂の溶融する温度以下の温度で加熱する方法(金型、コーティング、ディッピング等)、予め成形された熱可塑性樹脂の上に未硬化の付加型シリコンゴム組成物を乗せ、熱可塑性樹脂の溶融する温度以下(軟化する温度に近接した温度で成形するのが経済上、又薄物を成形する場合には有効である)で圧縮する方法、射出成形機により熱可塑性樹脂を金型に先に射出成形し、次いで該金型内に付加型シリコンゴム組成物を加熱射出する方法等が挙げられる。この場合は、シリコンゴムの成形温度(又は硬化温度)は、熱可塑性樹脂の軟化温度以上でも成形可能である。なお、

上記熱可塑性樹脂のハウジングを製造する方法としては、通常の熱可塑性樹脂の成形加工方法が適用される。このような方法の一例として例えば上記熱可塑性樹脂をペレット化し、熱可塑性樹脂の軟化点以上に加熱された成形金型へ注入し、次いで金型を熱可塑性樹脂の軟化点以下に冷却する公知の方法が便利である。一般に射出成形機、トランスファー成形機と呼ばれている機器の使用が可能である。一方、熱可塑性樹脂成形体上に成形されたシリコンゴム組成物は、未硬化の状態で液状、パテ状、ペースト状のいずれでもよいが、成形の容易さから液状シリコンゴム組成物と呼ばれている液状もしくはペースト状のものが望ましい。なお、本発明でのシリコンゴム組成物の硬化条件は通常 $100\sim 150^\circ\text{C}$ で数十秒程度である。

【0059】本発明の自動車用防水コネクタは、熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコンゴムとが強固に一体成形化されており、また成形後徐々にシリコンオイルがブリードを開始してコネクタハウジング間のシール性を高めるように作用し、かつ本発明品を成形する際の加硫時間は非常に短く、その上作業性も良好なことから価格的に非常に有利なものである。

【0060】

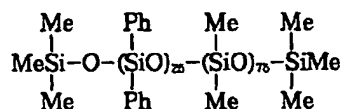
【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0061】〔調製例1〕

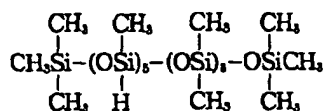
オイルブリード性シリコンゴム組成物(A)の調製
分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された 25°C での粘度が 10000 センチポイズであるジメチルシロキサンポリマー100重量部、下記式(I)のフェニルシリコンオイル10重量部、比表面積が $300\text{m}^2/\text{g}$ (BET法による、以下同様)である煙霧質シリカ40重量部、ヘキサメチルジシラザン8重量部、水1重量部をニーダーに仕込み、常温で1時間攪拌混合を行った後、 150°C に昇温し、2時間保温混合を行った。その後、混合物を常温まで冷却し、両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された 25°C での粘度が 10000 センチポイズであるジメチルシロキサンポリマーを更に20重量部及び下記式(II)で表される常温(25°C)での粘度が約10センチポイズであるハイドロジェンメチルポリシロキサンを3重量部、珪素原子に直結したビニル基を側鎖に有するメチルビニルシロキサン単位 $[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}-]$ を5モル%含有する常温(25°C)での粘度が 1000 センチポイズであるビニルメチルポリシロキサンを4重量部、常温における硬化までの時間を延長させるためアセチレンアルコール0.1重量部、白金ビニルシロキサン錯体を白金原子として50ppm添加し、均一になるまでよく混合し、オイルブリード性液状付加型シリコンゴム組成物(A)を調製した。

【0062】

* * 【化10】



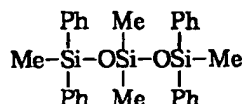
… (I)



… (II)

【0063】〔調製例2〕

オイルブリード性シリコーンゴム組成物(B)の調製
分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された25℃での粘度が10000センチポイズであるジメチルシロキサンポリマー100重量部、上記式(I)のフェニルシリコーンオイル10重量部、比表面積が300m²/gである煙霧質シリカ40重量部、ヘキサメチルジシラザン8重量部、水1重量部をニーダーに仕込み、常温で1時間攪拌混合を行った後、150℃に昇温し、2時間保温混合を行った。その後、混合物を常温まで冷却し、両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された25℃での粘度が10000センチポイズであるジメチルシロキサンポリマーを更に20重量部、下記式(III)で表される低分子量メチルフェニルシリコーンオイル5※



… (III)

【0065】〔実施例1〕熱可塑性樹脂用射出成形機に、数平均分子量が約10000で実質的に脂肪族不飽和基を含有しないポリカーボネート樹脂100重量部に末端がイソプロペニル基で変性された、数平均分子量が約2000で、イソプロペニル基を含有するモノマー単位を約20モル%含有するポリカーボネートオリゴマー3重量部を混合した樹脂組成物を投入し、290℃で可塑化した後、8個取り金型キャビティに射出し、図1に示すオスハウジング(1)を得た。次に成形したオスハウジング(1)をクロムメッキ処理を施した雄金型にセットし、型を締め、調製例1で得たオイルブリード性液状付加型シリコーンゴム組成物(A)100重量部に下記式(V)で表される化合物2重量部を添加した組成物を適量注入し、120℃にて60秒加硫させることで、リング状バッキン(3)を成形し、ハウジング(1)と一体的に形成した。

【0066】〔実施例2〕熱可塑性樹脂用射出成形機に、実施例1と同じ樹脂組成物を投入し、290℃で可塑化した後、8個取り金型キャビティに射出し、図1に示すオスハウジング(1)を得た。次に成形したオスハウジング(1)をクロムメッキ処理を施した雄金型にセットし、型を締め、調製例1で得たオイルブリード性液

※重量部及び上記式(II)で表される常温(25℃)での粘度が約10センチポイズであるハイドロジェンメチルポリシロキサンを3重量部、珪素原子に直結したビニル基を側鎖に有するメチルビニルシロキサン単位[−Si(CH₃)(CH=CH₂)O−]を5モル%含有する常温(25℃)での粘度が1000センチポイズであるビニルメチルポリシロキサンを4重量部、常温における硬化までの時間を延長させるためアセチレンアルコール0.1重量部、白金ビニルシロキサン錯体を白金原子として50ppm添加し、均一になるまでよく混合し、オイルブリード性液状付加型シリコーンゴム組成物(B)を調製した。

【0064】

【化11】

状付加型シリコーンゴム組成物(A)100重量部に下記式(VI)で表される化合物2重量部を添加した組成物を適量注入し、120℃にて60秒加硫させることで、リング状バッキン(3)を成形し、ハウジング(1)と一体的に形成した。

【0067】〔実施例3〕熱可塑性樹脂用射出成形機に、実施例1と同じ樹脂組成物を投入し、290℃で可塑化した後、8個取り金型キャビティに射出し、図1に示すオスハウジング(1)を得た。次に成形したオスハウジング(1)をクロムメッキ処理を施した雄金型にセットし、型を締め、調製例1で得たオイルブリード性液状付加型シリコーンゴム組成物(A)100重量部に下記式(VI)で表される化合物2重量部を添加した組成物を適量注入し、150℃にて30秒加硫させることで、リング状バッキン(3)を成形し、ハウジング(1)と一体的に形成した。

【0068】〔実施例4〕熱可塑性樹脂用射出成形機に、数平均分子量が約20000で実質的に脂肪族不飽和基を含有しないポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に末端がイソプロペニル基で変性された、数平均分子量が約2000で、イソプロペニル基を含有するモノマー単位を約20モル%含有するポリカーボネート

オリゴマー 3 重量部を混合した樹脂組成物を投入し、290℃で可塑化した後、8個取り金型キャビティに射出し、図1に示すオスハウジング(1)を得た。次に成形したオスハウジング(1)をクロムメッキ処理を施した雄金型にセットし、型を締め、調製例1で得たオイルブリード性液状付加型シリコンゴム組成物(A)100重量部に下記式(V)で表される化合物2重量部を添加した組成物を適量注入し、120℃にて60秒加硫させることで、リング状パッキン(3)を成形し、ハウジング(1)と一体的に形成した。

【0069】〔実施例5〕熱可塑性樹脂用射出成形機に、実施例4と同じ樹脂組成物を投入し、290℃で可塑化した後、8個取り金型キャビティに射出し、図1に示すオスハウジング(1)を得た。次に成形したオスハウジング(1)をクロムメッキ処理を施した雄金型にセットし、型を締め、調製例1で得たオイルブリード性液状付加型シリコンゴム組成物(A)100重量部に下記式(VI)で表される化合物2重量部を添加した組成物を適量注入し、120℃にて60秒加硫させることで、リング状パッキン(3)を成形し、ハウジング(1)と一体的に形成した。

【0070】〔実施例6〕熱可塑性樹脂用射出成形機に、実施例4と同じ樹脂組成物を投入し、290℃で可塑化した後、8個取り金型キャビティに射出し、図1に示すオスハウジング(1)を得た。次に成形したオスハウジング(1)をクロムメッキ処理を施した雄金型にセットし、型を締め、調製例1で得たオイルブリード性液状付加型シリコンゴム組成物(A)100重量部に下記式(VI)で表される化合物2重量部を添加した組成物を適量注入し、150℃にて30秒加硫させることで、リング状パッキン(3)を成形し、ハウジング(1)と一体的に形成した。

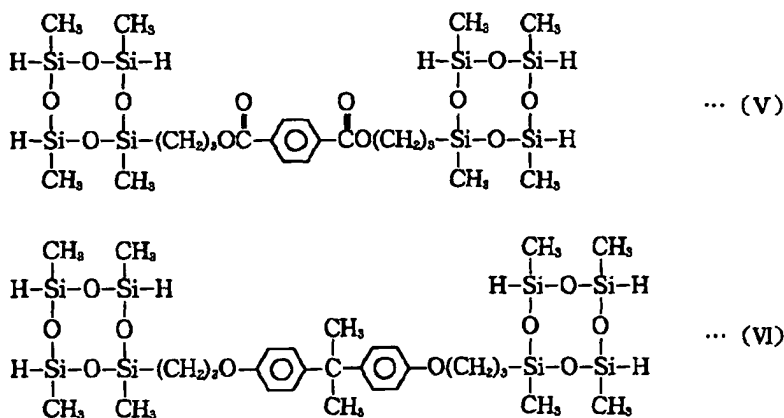
* (1)と一体的に形成した。

【0071】〔実施例7〕熱可塑性樹脂用射出成形機に、数平均分子量が約20000で実質的に脂肪族不飽和基を含有しないポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に末端がアリル基で変性された、数平均分子量が約1800でアリル基含有モノマー単位の量が約10モル%のポリエステルオリゴマー 3 重量部を混合した樹脂組成物を投入し、290℃で可塑化した後、8個取り金型キャビティに射出し、図1に示すオスハウジング(1)を得た。次に成形したオスハウジング(1)をクロムメッキ処理を施した雄金型にセットし、型を締め、調製例1で得たオイルブリード性液状付加型シリコンゴム組成物(A)100重量部に下記式(VI)で表される化合物2重量部を添加した組成物を適量注入し、120℃にて60秒加硫させることで、リング状パッキン(3)を成形し、ハウジング(1)と一体的に形成した。

【0072】〔実施例8〕熱可塑性樹脂用射出成形機に、実施例7と同じ樹脂組成物を投入し、290℃で可塑化した後、8個取り金型キャビティに射出し、図1に示すオスハウジング(1)を得た。次に成形したオスハウジング(1)をクロムメッキ処理を施した雄金型にセットし、型を締め、調製例2で得たオイルブリード性液状付加型シリコンゴム組成物(B)100重量部に下記式(V)で表される化合物2重量部を添加した組成物を適量注入し、120℃にて60秒加硫させることで、リング状パッキン(3)を成形し、ハウジング(1)と一体的に形成した。

【0073】

【化12】



【0074】〔比較例1〕熱可塑性樹脂用射出成形機に、実施例4と同じ樹脂組成物を投入し、290℃で可塑化した後、8個取り金型キャビティに射出し、図1に示すオスハウジング(1)を得た。次に成形したオスハウジング(1)をクロムメッキ処理を施した雄金型にセ

ットし、型を締め、調製例1で得たオイルブリード性液状付加型シリコンゴム組成物(A)を適量注入し、120℃にて60秒加硫させることで、リング状パッキン(3)を成形し、ハウジング(1)と一体的に形成した。

【0075】【比較例2】熱可塑性樹脂用射出成形機に、数平均分子量が約20000で実質的に脂肪族不飽和基を含有しないポリブチレンテレフタレート樹脂を投入し、250℃で可塑化した後、8個取り金型キャビティに射出し、図1に示すオスハウジング(1)を得た。次に成形したオスハウジング(1)をクロムメッキ処理を施した雄金型にセットし、型を締め、調製例1で得たオイルブリード性液状付加型シリコンゴム組成物

(A) 100重量部に上記式(V)で表される化合物2重量部を添加した組成物を適量注入し、120℃にて60秒加硫させることで、リング状パッキン(3)を成形し、ハウジング(1)と一体的に形成した。

【0076】【比較例3】熱可塑性樹脂用射出成形機に、数平均分子量が約20000で実質的に脂肪族不飽和基を含有しないポリブチレンテレフタレート樹脂を投入し、290℃で可塑化した後、8個取り金型キャビティに射出し、図1に示すオスハウジング(1)を得た。次に成形したオスハウジング(1)をクロムメッキ処理を施した雄金型にセットし、型を締め、調製例1でフェニルシリコンオイルを添加しないオイルレス性液状付加型シリコンゴム組成物100重量部に上記式(V)で表される化合物2重量部を添加した組成物を適量注入し、120℃にて60秒加硫させることで、リング状パッキン(3)を成形し、ハウジング(1)と一体的に形成した。

【0077】【比較例4】熱可塑性樹脂用射出成形機に、実施例4と同じ樹脂組成物を投入し、290℃で可塑化した後、8個取り金型キャビティに射出し、図1に示すオスハウジング(1)を得た。次に成形したオスハ

ウジング(1)にDY32-101プライマー液(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)を塗布乾燥後、クロムメッキ処理を施した雄金型にセットし、型を締め、調製例1で得たオイルブリード性液状付加型シリコンゴム組成物(A)を適量注入し、120℃にて60秒加硫させることで、リング状パッキン(3)を成形し、ハウジング(1)と一体的に形成した。

【0078】上記実施例及び比較例において、ゴムパッキン成形時でのハウジングとゴムパッキンとの接着性及び成形性を調べた。

【0079】更に、得られたパッキン一体ハウジング(1, 3)に別途材料にて成形した図1に示すゴム栓(4)を取り付け、メスハウジング(2)と嵌合する際の嵌合力を圧縮応力測定装置(オートグラフ、島津製作所製)により測定した。嵌合力が6.3kgf以下を合格(O)、6.3kgfより大きいものを不合格(X)と判定した。また、そのものに対し120℃で1000時間の熱劣化を行った。その後、防水用コネクタハウジングのゴム栓装着部の一部から空気管(6)を装着し、図2に示すような水槽(5)の水中約10cmの深さに沈め、空気管(6)を通じてコネクタハウジング内部に9.8kPaだけ高めて30秒間空気漏れの有無を調べる方法で、空気圧が59kPaに達するまでに空気漏れが発生するか否かで防水性の合格(O)と不合格(X)を判定した。同時に熱処理前の測定も行った。これらの結果を表1に示す。

【0080】

【表1】

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
*1 接着性 及び 成形性	1日後	○	○	○	○	○	○	○	○
	7日後	○	○	○	○	○	○	○	○
嵌 合 力		○ (5.5kgf)	○ (5.4kgf)	○ (5.5kgf)	○ (5.7kgf)	○ (5.6kgf)	○ (5.6kgf)	○ (5.7kgf)	○ (5.5kgf)
防 水 性	初 期	○	○	○	○	○	○	○	○
	120℃、 1000時間 処理後	○	○	○	○	○	○	○	○
		比 較 例							
		1	2	3	4				
接着性 及び 成形性	1日後	×	×	○	○				
	7日後	×	×	○	×				
嵌 合 力		測定 不可	測定 不可	× (7.2kgf)	○ (5.6kgf)				
防 水 性	初 期	測定 不可	測定 不可	○	○				
	120℃、 1000時間 処理後	測定 不可	測定 不可	○	○				

*1：ハウジング成形後、ゴムパッキン成形までの日数
比較例4ではハウジングを成形プライマー塗布後、ゴム
パッキン成形までの日数

○：ハウジングとゴムパッキンの接着性良好

×：全てハウジングからゴムパッキンがはずれ、製品形
状をなさない

*2：パッキン成形時に製品形状をなさないため、評価
不可能

【0081】

【発明の効果】本発明によれば、脂肪族不飽和基を含有
する熱可塑性樹脂オリゴマーが配合された熱可塑性樹脂
とオイルブリード性シリコンゴムとが接着し、一体化
した一体成形自動車用防水コネクタを提供できる。その
接着性はプライマー処理を施したものに比べ、保存期間
に関係なく良好であり、かつ本発明品は生産性及び作業
性に優れ、またコネクタハウジング同士の嵌合力が低

く、良好な防水性を維持することができるものである。

【図面の簡単な説明】

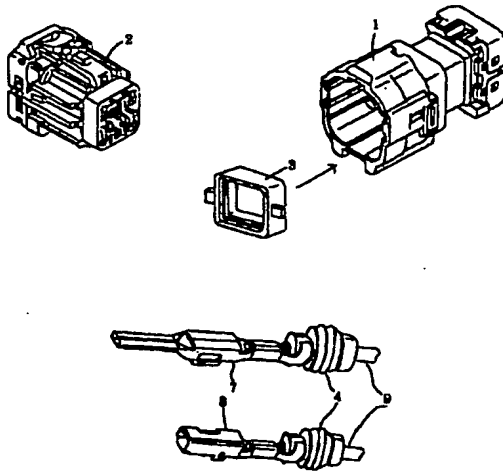
【図1】本発明の一体成形防水コネクタの使用方法的な説明図である。

【図2】本発明の一体成形防水コネクタのシール性能の
試験方法の説明図である。

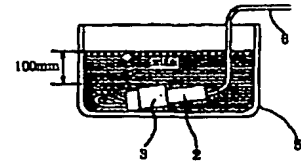
【符号の説明】

- 1 オスハウジング
- 2 メスハウジング
- 3 ゴムパッキン
- 4 ゴム栓
- 5 水槽
- 6 空気管
- 7 オス金属端子
- 8 メス金属端子
- 9 電線

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 裕司
静岡県榛原郡榛原町布引原206-1 矢崎
部品株式会社内

(72)発明者 神田 政博
静岡県榛原郡榛原町布引原206-1 矢崎
部品株式会社内

(72)発明者 村松 繁
神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱エン
ジニアリングプラスチックス株式会社技術
センター内

(72)発明者 大林 直人
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱エンジニアリングプラスチックス株式会
社技術センター内

(72)発明者 藤木 弘直
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 首藤 重揮
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 鳴海 学
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

1000

1000